

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

553 910

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. November 2004 (04.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/095079 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G02B

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004295

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. April 2004 (23.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 18 480.5 23. April 2003 (23.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ITN NANOVAION GMBH [DE/DE]; Untertürkheimer Strasse 25, 66117 Saarbrücken (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖBBERT, Christian [DE/DE]; Ronnertweg 12, 66292 Riegelsberg (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Mainzer Strasse 28, 66111 Saarbrücken (DE). NONNINGER, Ralph [DE/DE]; Rosenstrasse 12, 66129 Saarbrücken (DE).

(74) Anwalt: RUFF, WILHELM, BEIER, DAUSTER UND PARTNER; Kronenstrasse 30, 70174 Stuttgart (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A COMPOSITE MATERIAL THAT CAN BE USED AS A PHOTONIC CRYSTAL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES ALS PHOTONISCHER KRISTALL EINSETZBAREN KOMPOSITMATERIALS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a composite material having properties that enable it to be used as a so-called photonic crystal. The inventive method is a template-based method. The invention also relates to composite materials produced according to the method, and to the use of these materials.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials, das Eigenschaften aufweist, die seine Verwendung als sogenannter "Photonischer Kristall" zulassen. Bei dem Verfahren handelt es sich um ein templatbasiertes Verfahren. Zudem betrifft die Erfindung die nach dem Verfahren hergestellten Kompositmaterialien und die Verwendung dieser Materialien.

WO 2004/095079 A2

## Beschreibung

### Verfahren zur Herstellung eines als Photonischer Kristall einsetzbaren Kompositmaterials

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials, das nach dem Verfahren hergestellte Kompositmaterial sowie Verwendungen, in denen dieses Kompositmaterial als sogenannter photonischer Kristall zum Einsatz kommt.

Photonische Kristalle stellen das optische Analogon zu Halbleitern dar und sind in der Lage Photonen (Lichtteilchen) so zu kontrollieren wie Halbleiter Elektronen. In Halbleitermaterialien breiten sich Elektronenwellen in einem durch die Kristallatome vorgegebenen periodischen Potential aus. Es kommt zur Ausbildung einer Bandstruktur mit einer Bandlücke, die bestimmte Energiezustände für Elektronen erlaubt oder blockiert. Die Lage und Ausdehnung der Bandlücke kann dabei durch das gezielte Einbringen von Defekten (Dotierung) variiert werden.

15

20

Bei Photonischen Kristallen handelt es sich um Kompositmaterialien (unter dem Begriff „Kompositmaterial“ soll ein Verbund aus mehreren Materialien verstanden werden) mit periodisch variierendem Brechungsindex, was die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in ähnlicher Weise beeinflusst, wie dies für Elektronenwellen in einem Halbleiter der Fall ist. In Photonischen Kristallen führen Mehrfachstreuungen an periodisch angeordneten „dielektrischen Atomen“ zur Ausbildung einer optischen Bandstruktur und somit zur Erzeugung einer sogenannten Photonischen Bandlücke. Diese Bandlücke bewirkt, dass sich Licht bestimmter Wellenlänge nicht mehr beliebig ausbreiten kann bzw. dass nur bestimmte Wellenlängen den Photonischen Kristall passieren können.

Trotz weitreichender Analogien zwischen elektronischen Wellen in Halbleitern und elektromagnetischen Wellen in photonischen Kristallen gibt es auch markante Unterschiede. So werden Elektronen durch ein skalares Wechselfeld beschrieben, das elektromagnetische Feld besitzt hingegen vektoriellen Charakter. Dass diese Unterschiede sich eher nachteilig auf die Bildung photonischer Bandlücken auswirken, mag man an den wenigen in der Natur vorkommenden Photonischen Kristallen erahnen. Von der Vielfalt optischer Erscheinungen sind lediglich die schillernden Effekte von Opalen und einiger Kristallite auf Schmetterlingsflügeln auf natürlich vorkommende Photonische Kristalle zurückzuführen.

Durch das Bohren dünner Kanäle in ein Dielektrikum (Silizium) konnten Yablonovitch et. Al. 1991 [Phys. Rev. Lett. 67, 2295 (1991)] erstmals einen Photonischen Kristall (Yablonovite) mit einer vollständigen Bandlücke im Mikrowellenbereich herstellen. Wissenschaftlich gesehen ein Meilenstein, jedoch hat eine Bandlücke im Mikrowellenbereich keine industrielle Bedeutung. Eine industrielle Bedeutung haben Photonische Kristalle erst, wenn es gelingt, mit diesen Kristallen sichtbares Licht zu schalten, also wenn der Photonische Kristall eine Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich (400-750 nm) besitzt. Der markanteste Nachteil des

von Yablonovitch hergestellten Yablonovite ist, dass er sich nicht ohne weiteres miniaturisieren lässt, da man z.B. für Kristallite im sichtbaren Spektralbereich präzise, dreidimensional angeordnete Kanäle mit einem Durchmesser von weniger als 1  $\mu\text{m}$  in Dielektrika bohren müsste. Da dies technisch nicht möglich ist, müssen für Photonische Kristalle im sichtbaren Frequenzbereich neue Herstellungsmethoden entwickelt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Photonischen Kristallen ist es, Dielektrika wie Silizium mit Hilfe lithographischer, maskengestützter Verfahren zu bearbeiten. Diese Verfahren werden heutzutage in der Elektronikindustrie für eine zweidimensionale Strukturierung genutzt. Das lithographische Verfahren ist jedoch nur sehr aufwendig zum dreidimensionalen Strukturieren zu nutzen und bedingt darüber hinaus einen hohen apparativen Aufwand und eine Vielzahl an Prozessschritten. Zur Herstellung von Photonischen Kristallen ist das Verfahren unwirtschaftlich. In der Praxis konzentrieren sich derzeit weltweit alle Bemühungen auf sogenannte kolloidale Verfahren.

Ein bekanntes Beispiel zur Herstellung dreidimensionaler Strukturen über kolloidale Verfahren ist die Herstellung von künstlichen Opalen. Natürliche Opale bestehen aus dreidimensional strukturierten, einheitlichen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, was zu charakteristischen Farberscheinungen führt. Sie sind herstellbar, indem  $\text{SiO}_2$ -Partikel künstlich hergestellt und in eine wässrige Lösung überführt werden. Nach einer Aufkonzentrierung und der Entfernung von Fremdionen ordnen sich die  $\text{SiO}_2$ -Partikel selbstständig zu dreidimensionalen Strukturen (unter Selbstorganisation soll eine Form der Organisation verstanden werden, bei der man eine zwei- oder dreidimensionale Struktur weitgehend ohne äußere Einflüsse erhalten kann bzw. bei der sich eine solche Struktur auf die freiwillige Anordnung der strukturbildenden Elemente des Systems zurückführen läßt). Man erhält nach einer Temperaturbehandlung künstliche Opale.

Diese Selbstorganisation lässt sich nun auch zur Herstellung von Photonischen Kristallen nutzen. Ausgehend von künstlich erzeugten  $\text{SiO}_2$ -Partikeln, werden diese zunächst mit einem zweiten Material (üblicherweise Titanalkoholat) beschichtet. Man erhält  $\text{SiO}_2$ -Partikel, die mit einer  
5  $\text{TiO}_2$ -Vorstufe beschichtet sind (an Stelle des Begriffs „Vorstufe“ wird im folgenden auch der aus dem Englischen stammende Ausdruck „Precursor“ verwendet). Nach Selbstorganisation der beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Partikel erhält man eine dreidimensionale Struktur. Aus dieser Struktur werden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel mittels Flußsäure entfernt und das  $\text{TiO}_2$  durch  
10 Kalzinieren kristallisiert. Übrig bleibt ein dreidimensionales, periodisches Netzwerk aus  $\text{TiO}_2$  (die ehemaligen Zwickel der dreidimensional angeordneten  $\text{SiO}_2$ -Partikel), das Hohlkugeln aus Luft (hier waren vorher die  $\text{SiO}_2$ -Kugeln) umschließt. Die resultierende räumliche Struktur ist also  
15 invers zu der Struktur, die sich aus der Selbstorganisation der beschichteten  $\text{SiO}_2$ -Partikel ergeben hatte.

Ein so hergestelltes Kompositmaterial (Titandioxyd/Luft) besitzt einen Brechungsindexunterschied von Luft zu  $\text{TiO}_2$  von ca. 1,3. Um eine vollständige Photonische Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich auszu-  
20 bilden, bedarf es in der Regel eines Brechungsindexunterschieds, der größer als zwei Einheiten ist. Dies ist hier nicht der Fall. Dieses Problem tritt auch dann auf, wenn nach einem analogen Verfahren vorgegangen wird aber an Stelle von  $\text{SiO}_2$ -Partikeln Latex-, Polymethylmethacrylat- (PMMA) oder Butylacrylatkugeln verwendet werden.

25

Es besteht also ein Bedarf an einem Verfahren, das die Herstellung von Kompositmaterialien mit dreidimensionalen Strukturen mit periodisch variierendem Brechungsindex ermöglicht, wobei der Brechungsindexunterschied wie beschrieben so gross sein soll, dass sich eine vollständige  
30 Photonische Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich ausbilden kann.

Die Erfindung stellt sich demzufolge die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials mit den geforderten Eigenschaften be-

reitzustellen, das eine Lösung für die angesprochenen Probleme darstellt.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 vor. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß Anspruch 1 sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 21 beschrieben. Ebenfalls Erfindungsgegenstand sind Kompositmaterialien mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche 22 und 23, deren bevorzugte Ausführungsformen in den Ansprüchen 24 bis 30 beschrieben werden. Auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Kompositmaterials gemäß dem unabhängigen Anspruch 31 ist Gegenstand dieser Erfindung. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein strukturdirigierender Baustein, ein sogenanntes Templat, eingesetzt wird, das nach Art einer dreidimensionalen Schablone die Struktur des herzustellenden Kompositmaterials vorgibt. Anders als bei der oben beschriebenen Herstellung künstlicher Opale führt das Verfahren aber nicht zu einer räumlich inversen Struktur. Stattdessen wird ein Kompositmaterial mit einer Struktur hergestellt, die im wesentlichen einer räumlichen Kopie des Templates entspricht.

In dem Kompositmaterial treten entlang aller drei Raumrichtungen in im wesentlichen periodischer Abfolge mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices auf.

Es ist bevorzugt, dass die Struktur des Kompositmaterials aus dreidimensional angeordneten, insbesondere im wesentlichen kugelförmigen Teilchen, aufgebaut ist. Die Teilchen weisen vorzugsweise im wesentlichen alle die gleiche Größe auf.

Weiterhin ist es bevorzugt, dass das Kompositmaterial zwei Materialien aufweist, deren Brechungsindex um mindestens 2 Einheiten voneinander differiert ( $\Delta n \geq 2$ ). Wie bereits ausgeführt, ist das in der Regel eine notwendige Voraussetzung dafür, dass sich eine vollständige Photoni-

5 sche Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich ausbilden kann.

Ein erfindungsgemäßes Verfahren weist bevorzugt mehrere aufeinanderfolgende Einzelschritte auf. Zunächst stellt man ein sogenanntes Primärtemplat her (Schritt a)), das eine Struktur aus dreidimensional angeordneten, vorzugsweise im wesentlichen kugelförmigen Teilchen auf-

10 weist mit Hohlräumen (den schon genannten Zwickeln) zwischen diesen Teilchen. In einem weiteren Schritt (b)) werden die Hohlräume des Primärtemplats mit einem härtbaren Material ausgefüllt. Nach Härtung des härtbaren Materials wird das Primärtemplat entfernt (Schritt c)). Es resul-

15 tiert eine Struktur, die ein räumliches Negativ zur Struktur des Primärtemplats darstellt, das sogenannte Sekundärtemplat. Diese Struktur besteht aus dem gehärteten Material an den Stellen der ehemaligen Zwickel und im wesentlichen kugelförmigen Hohlräumen. Diese Hohlräume des Sekundärtemplats werden anschließend mit mindestens einem Pre-

20 cursor für ein anorganisches Oxid befüllt (Schritt d)). In einem weiteren Schritt (e)) erfolgt die Überführung des Precursors in das anorganische Oxid. Der Precursor wird nach Hydrolyse bevorzugt durch eine Druck- in Verbindung mit einer Temperaturbehandlung in das Oxid umgewandelt. Es ist aber auch denkbar, die Umwandlung nur durch eine Druck- oder

25 nur durch eine Temperaturbehandlung durchzuführen. Danach wird das Sekundärtemplat entfernt (Schritt f)). Dadurch stellt man eine räumliche Kopie des Primärtemplats her. Die dann resultierende Struktur weist im wesentlichen kugelförmige Oxid-Teilchen auf, wie das Primärtemplat mit Hohlräumen zwischen den Teilchen. Bevorzugt handelt es sich um eine

30 kristalline oder zumindest kristallartige Struktur, beispielsweise nach Art einer Kugelpackung.

- Besonders bevorzugt werden die Oxid-Teilchen der aus Schritt f) resultierenden Struktur in einem weiteren Schritt (g)) im wesentlichen vollständig mit einem Metall, insbesondere mit Cu, Ag, Au, Pt oder Pd, oder einer Legierung aus diesen Metallen, überzogen. Durch das Überziehen der Oxid-Teilchen mit der Metallhülle wird ein Kompositmaterial (Metall-oxid/Metall) mit in der Regel großem Brechungsindexunterschied hergestellt. So liegt z.B. der Brechungsindexunterschied zwischen  $\text{TiO}_2$  und Silber deutlich oberhalb von zwei Einheiten.
- 5
- 10 Durch Einstellung der Dicke der Metallschicht, Variation des Metalloxids (z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und/oder des darauf abgeschiedenen Metalls kann der Brechungsindexunterschied über einen großen Bereich beliebig variiert werden.
- 15 Vorzugsweise sind die Hohlräume der aus Schritt g) resultierenden Struktur mindestens teilweise mit dem Metall gefüllt, mit dem die Oxid-Teilchen überzogen sind. Gleichermaßen bevorzugt sind die Hohlräume vollständig mit dem Metall gefüllt.
- 20 Das Primärtemplat wird insbesondere über eine einleitend, anhand des Beispiels der Herstellung künstlicher Opale erläuterte Selbstorganisation hergestellt. Es ist aber auch die Herstellung über ein anderes klassisches, dem Fachmann bekanntes, Formgebungsverfahren wie z.B. Pressen, Elektrophorese, Schlickerguß oder andere, denkbar.
- 25
- Insbesondere handelt es sich bei dem Primärtemplat um ein kolloidales  $\text{SiO}_2$  -Kristalltemplat. Bevorzugt sind insbesondere Template, in denen die dreidimensional angeordneten, vorzugsweise im wesentlichen kugelförmigen Teilchen eine möglichst dichte Anordnung aufweisen, beispielsweise nach Art einer Kugelpackung.
- 30

Das Entfernen des Primärtemplats erfolgt bevorzugt durch chemisches oder physikalisches Herauslösen, vorzugsweise mit einer basischen Lö-



sung, insbesondere mit Natronlauge. Gleichmaßen bevorzugt erfolgt das Herauslösen mit einer sauren Lösung, insbesondere mit Flußsäure.

Bei dem härtbaren Material, mit dem in Schritt b) die Hohlräume des  
5 Primärtemplats befüllt werden, handelt es sich bevorzugt um eine polymerisierbare Verbindung oder Zusammensetzung, insbesondere um Methylmethacrylat. Im Fall von Methylmethacrylat resultiert aus der Härtung Polymethylmethacrylat.

10 In Schritt d) wird als Precursor bevorzugt ein Alkoholat-Oligomer eines Metalles vorzugsweise aus der Gruppe mit Al, Zr, Fe oder Ti verwendet, insbesondere Titan-Alkoholat-Oligomer. Entsprechend resultiert aus der Überführung des Precursors in das anorganische Oxid vorzugsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$ .

15

Es ist bevorzugt, dass das anorganische Oxid dotiert ist, vorzugsweise mit Al, Ga, Gd, Sn und/oder Ge. Das dotierte anorganische Oxid wird insbesondere aus einem Single-Source-Precursor hergestellt. Damit ist auf molekularer Ebene ein Maßschneidern der Kristallstruktur und somit  
20 ein sehr homogenes Dotieren möglich. Auf diese Weise lassen sich gezielt Phasenzusammensetzung (z.B. Anatas/Rutil) und Fehlstellen (elektronische Eigenschaften) steuern, wodurch sich die Bandlücke des Photonischen Kristalles gezielt beeinflussen läßt. Aus der Dotierung resultiert ein bifunktionelles Kompositmaterial. Ein solches Material weist  
25 eine variable elektronische und eine photonische Bandlücke auf. Bei der Herstellung lassen sich somit elektronische Eigenschaften und photonische Bandlücke des herzustellenden Kompositmaterials abhängig vom verwendeten Precursor steuern.

30 Die Dotierung kann aber nicht nur über einen Single-Source-Precursor erfolgen (hier liegen Matrix- und Dotiermaterial in einer Verbindung bereits vor). Es können auch zwei Precursoren (Matrix- und Dotiermaterial

als zwei Verbindungen) eingesetzt werden. Üblicherweise erzielt man auf diese Weise aber eine weniger homogene Dotierung.

Die Temperaturbehandlung bei der Überführung des Precursors in das anorganische Oxid in Schritt e) erfolgt bevorzugt bei Temperaturen < 250 °C, insbesondere zwischen 180 °C und 250 °C.

Die Druckbehandlung gemäß Schritt e) erfolgt insbesondere bei Drücken > 1 bar, insbesondere zwischen 2 bar und 50 bar. Die Wahl eines niedrigen Drucks hat in der Regel zur Folge, dass die Druckbehandlung mehr Zeit in Anspruch nimmt.

Durch die Druck- und/oder die Temperaturbehandlung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt besonders vorteilhaft die Ausbildung einer festen Struktur aus einem anorganischen Oxid, beispielsweise einer TiO<sub>2</sub>-Struktur. Die Ausbildung einer solchen Struktur gelingt nämlich direkt, ohne dass dazu ein Kalzinierungsschritt nötig ist. Dies ist insbesondere bei dotierten Materialien von Bedeutung, da so keine sonst übliche Segregation der Dotierungen an den Korngrenzen erfolgt. Hierin liegen deutliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren.

In Schritt f) wird das Sekundärtemplat chemisch oder thermisch entfernt. Vorzugsweise erfolgt das Entfernen durch chemisches oder physikalisches Herauslösen, bevorzugt mittels eines organischen Lösungsmittels, insbesondere mittels Aceton, Tetrahydrofuran, Ethylacetat und/oder Dimethylformamid.

Das Überziehen des Metalloxids mit einer Metallschicht erfolgt vorzugsweise nasschemisch. So kann ausgehend von einer Metallsalzlösung auf die zu überziehenden Teilchen durch Reduktion mindestens ein Metall als Hülle aufgebracht werden, z.B. durch eine strahlungsinduzierte Redoxreaktion. In diesem Falle lässt sich die Dicke und Homogenität der Metallschicht sehr einfach steuern. Ein Überschichten von Metalloxid-

Partikeln ist aber auch direkt durch die Umsetzung der Metalloxid-Partikel mit einem Edelmetallsol möglich.

Bei den resultierenden Teilchen der Struktur des Kompositmaterials  
5 handelt es sich vorzugsweise um sogenannte Kern-Hülle-Teilchen (Core-Shell-Teilchen). Besonders bevorzugt besteht ihr Kern im wesentlichen aus  $\text{TiO}_2$  und ihre Hülle im wesentlichen aus Silber.

Vorzugsweise weist eine aus einem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Struktur als Teilchen Nanoteilchen mit einer Teilchengröße < 500 nm, bevorzugt < 250 nm, auf.  
10

Auch die Kompositmaterialien, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt sind, sind Gegenstand dieser Erfindung.  
15

Wie aus der Verfahrensbeschreibung bereits hervorgeht, weist ein erfindungsgemäßes Kompositmaterial vorzugsweise eine Struktur aus dreidimensional angeordneten, im wesentlichen kugelförmigen Teilchen auf, wobei entlang aller drei Raumrichtungen mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices in periodischer Abfolge auftreten.  
20

Ebenfalls bereits erwähnt ist, dass es sich bevorzugt bei den im wesentlichen kugelförmigen Teilchen um sogenannte Kern-Hülle-Teilchen (Core-Shell-Teilchen) handelt, deren Kern insbesondere aus einem anorganischen Oxid besteht, vorzugsweise aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und deren Hülle bevorzugt metallisch ist, vorzugsweise aus Cu, Ag, Au, Pt oder Pd oder einer Legierung aus diesen Metallen.  
25

Bei einem besonders bevorzugten Kompositmaterial besteht der Kern der Kern-Hülle-Teilchen im wesentlichen aus  $\text{TiO}_2$  und die Hülle im wesentlichen aus Silber.  
30

Gleichermaßen bevorzugt ist der Kern eines erfindungsgemäßen Kompositmaterials dotiert, insbesondere mit Al, Ga, Gd, Sn und/oder Ge. Besonders bevorzugt ist ein Kompositmaterial, bei dem der Kern aus einem Single-Source-Precursor hergestellt ist und eine besonders ho-  
5 mogene Dotierung aufweist.

Erfindungsgemäße Kompositmaterialien weisen insbesondere zwei Materialien auf, deren Brechungsindex um mindestens 2 Einheiten voneinander differiert ( $\Delta n \geq 2$ ). Wie bereits beschrieben können solche Kom-  
10 positmaterialien eine vollständige Photonische Bandlücke im sichtbaren Spektralbereich ausbilden.

Erfindungsgemäße Kompositmaterialien lassen sich entsprechend ihren Eigenschaften für viele Anwendungen einsetzen, insbesondere als pho-  
15 tonischer Kristall vorzugsweise in Hochleistungsminiaturlasern, optischen Fasern, Ultraweisspigmenten, RF-Antennen und Reflektoren, LED's oder in photonischen Schaltkreisen.

Weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden  
20 Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen in Verbindung mit den Unteransprüchen. Hierbei können die einzelnen Merkmale jeweils für sich oder zu mehreren in Kombination miteinander bei einer Ausführungsform der Erfindung verwirklicht sein.

25

### Beispiel 1

Aus Hydrolyse von 38,0 g TEOS (Tetraethoxysilan) in 100 g Ethanol mit 34,2 g Wasser und 4,0 g Essigsäure hergestellt wird ein Gel hergestellt.  
30 Durch sukzessive Entfernung des Lösungsmittels bildet sich in einem Gefäß in bekannter Weise in Abhängigkeit von Parametern wie Temperatur, pH-Wert und Katalysator eine dreidimensionale Struktur aus regelmäßig angeordneten  $\text{SiO}_2$ -Kugeln aus, mit einer Teilchengröße zwi-

schen 5 nm und 500 nm, bevorzugt 250 nm. Die Lücken zwischen den  $\text{SiO}_2$ -Kugeln werden im nächsten Schritt mit Methylmethacrylat gefüllt und zu Polymethylmethacrylat (PMMA) polymerisiert. Nach vollständiger Polymerisation werden die  $\text{SiO}_2$ -Kugeln durch 2 N Natronlauge bei 35  
5 °C aufgelöst. Die so entstandenen Löcher werden mit einem Titan-Alkoholat-Oligomer gefüllt, welches mit z.B. Al, Ga, Gd, Sn und/oder Ge dotiert sein kann und als Single-Source Precursor hergestellt worden ist. In einem weiteren Schritt wird das Alkoholat hydrolysiert. Danach erfolgt eine Behandlung in einem Hochdruck-Autoklav über einen Zeitraum von  
10 2 Stunden bei einer Temperaturen von ca. 230 °C und einem Druck von ca. 30 bar wobei im wesentlichen kugelförmige  $\text{TiO}_2$ -Partikel erzeugt werden. Anschließend wird das PMMA durch Herauslösen mit Aceton entfernt. In einem letzten Schritt werden die kugelförmigen  $\text{TiO}_2$ -Partikel nasschemisch durch Reduktion mit einer Metallschicht aus Ag überzo-  
15 gen.

- - - - -

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials, in dem entlang aller drei Raumrichtungen mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices in im wesentlichen periodischer Abfolge auftreten, wobei die Struktur des Kompositmaterials unter Verwendung mindestens eines strukturdirigierenden Bausteins nach Art eines Templates als räumliche Kopie desselben hergestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur des Kompositmaterials aus dreidimensional angeordneten, vorzugsweise im wesentlichen kugelförmigen Teilchen, aufgebaut ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kompositmaterial zwei Materialien aufweist, deren Brechungsindex um mindestens 2 Einheiten voneinander differiert ( $\Delta n \geq 2$ ).
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit folgenden Schritten:
  - a) Herstellen eines Primärtemplates, das eine Struktur aus dreidimensional angeordneten, vorzugsweise im wesentlichen kugelförmigen Teilchen aufweist mit Hohlräumen (Zwickel) zwischen diesen Teilchen.
  - b) Ausfüllen der Hohlräume des Primärtemplates mit einem härtbaren Material und Härtung des härtbaren Materials.
  - c) Entfernen des Primärtemplates zur Herstellung einer Struktur, die ein räumliches Negativ zur Struktur des Primärtemplates darstellt.
  - d) Ausfüllen der Hohlräume des Sekundärtemplates mit mindes-

- tens einem Precursor für ein anorganisches Oxid.
- e) Hydrolyse des Precursors und Überführung in das anorganische Oxid mittels Druck- und/oder Temperaturbehandlung.
  - f) Entfernen des Sekundärtemplats zur Herstellung einer räumlichen Kopie des Primärtemplats aus Oxid-Teilchen.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxid-Teilchen der aus f) resultierenden Struktur im wesentlichen vollständig mit einem Metall, insbesondere mit Cu, Ag, Au, Pt oder Pd, oder einer Legierung aus diesen Metallen, überzogen werden.
  6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hohlräume der resultierenden Struktur mindestens teilweise mit dem Metall gefüllt sind.
  7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Primärtemplat über Selbstorganisation hergestellt wird.
  8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Primärtemplat um ein kolloidales  $\text{SiO}_2$ -Kristalltemplat handelt.
  9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Primärtemplats durch chemisches oder physikalisches Herauslösen erfolgt, vorzugsweise mit einer basischen Lösung, insbesondere mit Natronlauge oder mit einer sauren Lösung, insbesondere mit Flußsäure.
  10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem härtbaren Material um eine polyme-

risierbare Verbindung oder Zusammensetzung handelt, insbesondere um Methylmethacrylat.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem anorganischen Oxid um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{TiO}_2$  handelt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Precursor bevorzugt um ein Alkoholat-Oligomer eines Metalles vorzugsweise aus der Gruppe mit Al, Zr, Fe oder Ti handelt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Oxid dotiert ist, vorzugsweise mit Al, Ga, Gd, Sn und/oder Ge.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das dotierte anorganische Oxid aus einem Single-Source-Precursor hergestellt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturbehandlung gemäß e) bei Temperaturen  $< 250\text{ }^\circ\text{C}$  erfolgt, insbesondere zwischen  $180\text{ }^\circ\text{C}$  und  $250\text{ }^\circ\text{C}$ .
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Druckbehandlung gemäß e) bei Drücken  $> 1\text{ bar}$  erfolgt, insbesondere zwischen 2 bar und 50 bar.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Sekundärtemplats durch chemisches oder physikalisches Herauslösen erfolgt, vorzugsweise mit-



tels eines organischen Lösungsmittels, insbesondere mittels Aceton, Ethylacetat, Tetrahydrofuran und/oder Dimethylformamid.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Überziehen der Oxid-Teilchen mit einem Metall nasschemisch erfolgt.
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den resultierenden Teilchen der Struktur des Kompositmaterials um Kern-Hülle-Teilchen (Core-Shell-Teilchen) handelt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern der Kern-Hülle-Teilchen im wesentlichen aus  $\text{TiO}_2$  besteht und die Hülle im wesentlichen aus Silber.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Teilchen um Nanoteilchen mit einer Teilchengröße  $< 500 \text{ nm}$ , bevorzugt  $< 250 \text{ nm}$ , handelt.
22. Kompositmaterial, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
23. Kompositmaterial, herstellbar nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21.
24. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Struktur aus dreidimensional angeordneten, im wesentlichen kugelförmigen Teilchen aufweist und entlang aller drei Raumrichtungen mindestens zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindices in periodischer Abfolge auftreten.

25. Kompositmaterial nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den im wesentlichen kugelförmigen Teilchen um sogenannte Kern-Hülle-Teilchen (Core-Shell-Teilchen) handelt.
26. Kompositmaterial nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Kern um ein anorganisches Oxid handelt, vorzugsweise um  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
27. Kompositmaterial nach Anspruch 25 oder Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle metallisch ist, vorzugsweise aus Cu, Ag, Au, Pt oder Pd oder einer Legierung aus diesen Metallen.
28. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 25 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern der Kern-Hülle-Teilchen im wesentlichen aus  $\text{TiO}_2$  besteht und die Hülle im wesentlichen aus Silber.
29. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern dotiert ist, vorzugsweise mit Al, Ga, Gd und/oder Ge.
30. Kompositmaterial nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass es zwei Materialien aufweist, deren Brechungsindex um mindestens 2 Einheiten voneinander differiert ( $\Delta n \geq 2$ ).
31. Verwendung eines Kompositmaterials nach einem der Ansprüche 22 bis 30 als sogenannten photonischen Kristall vorzugsweise in Hochleistungsminiaturlasern, optischen Fasern, Ultraweisspigmenten, RF-Antennen und Reflektoren, LED's oder in photonischen Schaltkreisen.

-----